

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-132580

⑪Int.Cl.⁴
C 07 D 401/12
A 01 N 43/707識別記号
253府内整理番号
6761-4C
7215-4H

⑪公開 平成1年(1989)5月25日

審査請求 未請求 請求項の数 22 (全18頁)

④発明の名称 N-アミノ-1, 2, 4-トリアジノン、その製造方法及び有害生物防除におけるそれらの使用方法

②特願 昭63-261283

②出願 昭63(1988)10月17日

優先権主張 ②1987年10月16日③スイス(C H)④4062/87-8

②発明者 ハウクル クリストイ スイス国 4051 バーゼル ライメンストラーゼ 30
ンソン②出願人 チバーガイギー アク スイス国 バーゼル市 クリベツクストラーゼ 141
チエンゲゼルシャフト

②代理人 弁理士 尊 優美 外2名

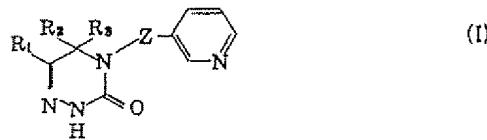
明細書

1. 発明の名称

N-アミノ-1, 2, 4-トリアジノン、その製造方法及び有害生物防除におけるそれらの使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) 次式 I :



(式中、

R₁は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ-炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし2のハロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基、またはハロゲン原子、炭素原子数1ないし5のア

ルキル基、炭素原子数1ないし2のハロアルキ

ル基、メトキシ基及び/またはエトキシ基で一置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、

R₂は水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基もしくは炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数1ないし12のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数1ないし12のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、または

R₁及びR₂は一緒になって飽和または不飽和の3ないし7員の炭素環を形成し、

R₃は水素原子もしくは炭素原子数1ないし6のアルキル基を表わし、並びに

Zは-N=CH-基もしくは-NH-CH₂-基を表わす。)で表わされる化合物及び有機もしくは無機酸とそれらの塩。

(2) 上記式I中、

R_1 が水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数3ないし5のシクロアルキル基、フェニル基、またはハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、メトキシ基もしくはエトキシ基で一置換または二置換されたフェニル基を表わし、；

R_2 及び R_3 が各々水素原子もしくは炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わし、並びに

Z が $-N=C H-$ 基もしくは $-N H-C H_2-$ 基を表わす請求項1記載の化合物。

(3) 上記式Ⅰ中、

R_1 が水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、シクロプロブル基もしくはフェニル基を表わし、；

R_2 が水素原子、メチル基もしくはエチル基を表わし、；

R_3 が水素原子もしくはメチル基を表わし、；並びに

Z が $-N=C H-$ 基を表わす請求項2記載の化合物。

(4) 上記式Ⅰ中、

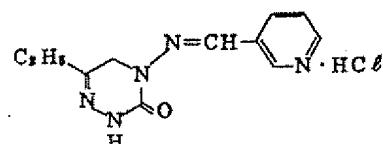
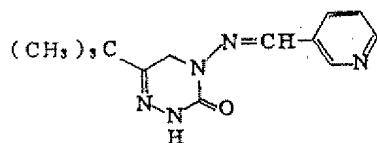
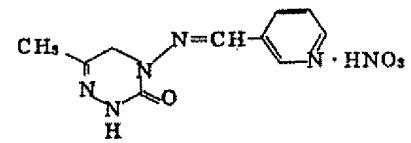
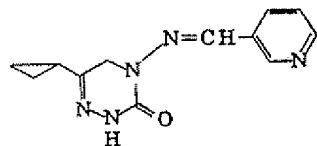
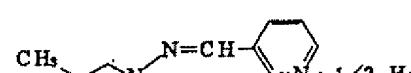
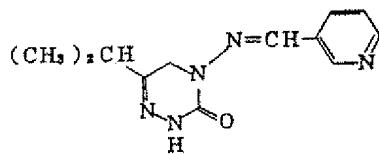
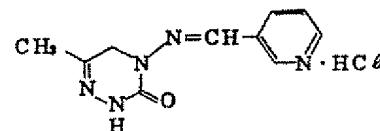
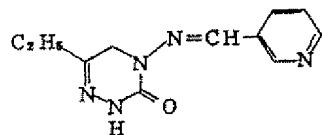
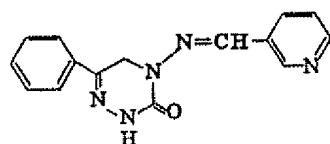
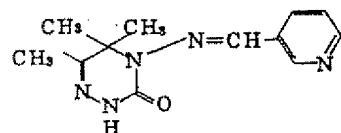
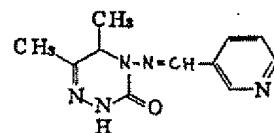
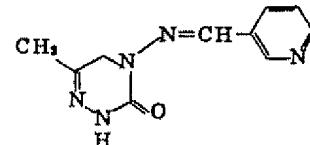
R_1 が水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、シクロプロビル基もしくはフェニル基を表わし、；

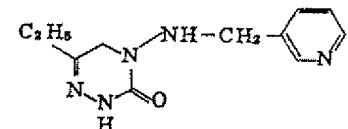
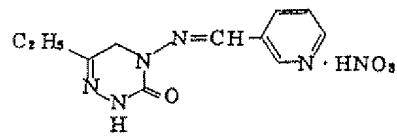
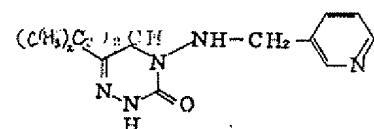
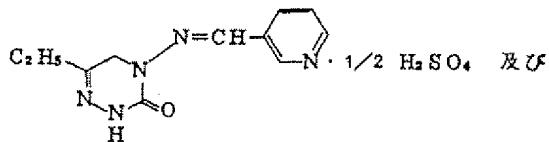
R_2 が水素原子、メチル基、もしくはエチル基を表わし、；

R_3 が水素原子もしくはメチル基を表わし、；並びに

Z が $-N=C H_2-$ 基を表わす請求項2記載の化合物。

(5) 次式：

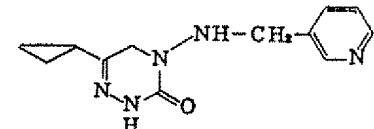
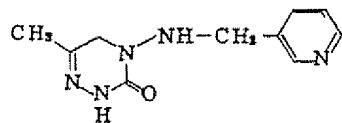




及び

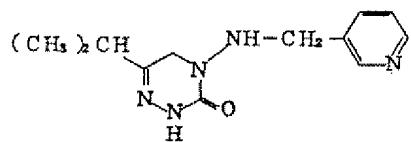
で表わされる請求項 3 記載の化合物。

(6) 次式 :

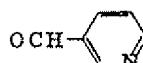


で表わされる請求項 4 記載の化合物。

(7) A) 次式 II :

(式中、 R₁、 R₂ 及び R₃ は下記式 (I) の意味を表わす。) で表わされるアミノトリアジノ

ンを次式 III :



III

で表わされるアルデヒドと反応させ、そして所望により

B) 得られたビリジル-メチレンアミノトリアジノンを選択的に還元することによりビリジル-メチアミノトリアジノンに変換することとなる次式 I :



(I)

(式中、

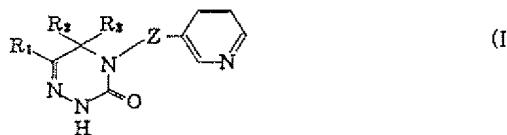
R₁ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ-炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、フェニル基、

ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基、またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、メトキシ基及び/またはエトキシ基で一置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、

R₂ は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基もしくは炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、またはR₁ 及び R₂ は一緒になって飽和または不飽和 3 ないし 7 員の炭素環を形成し、R₃ は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わし、並びにZ は -N=CH- 基もしくは -NH-CH₂- 基を

表わす。)で表わされる化合物の製造方法。

(8) 有効成分として次式 I



(式中、

R₁は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ一炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロビル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基、またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、メトキシ基及び／またはエトキシ基で一置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロビル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、



(式中、

R₁は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ一炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロビル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基、またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、メトキシ基及び／またはエトキシ基で一置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロビル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、

R₂は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアル

R₂は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基もしくは炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、または

R₁及びR₂は一緒にになって飽和または不飽和 3 ないし 7 員の炭素環を形成し、

R₃は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わし、並びに

Zは-N=CH-基もしくは-NH-CH₂-基を表わす。)で表わされる化合物を適当な担体及び／または補助剤と一緒に含有する有害生物防除組成物。

(9) 有効成分として請求項 2 ないし 6 のいずれか 1 項記載の化合物を含有する請求項 8 記載の有害生物防除組成物。

(10) 次式 I :

キル基もしくは炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、または

R₁及びR₂は一緒にになって飽和または不飽和 3 ないし 7 員の炭素環を形成し、

R₃は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わし、並びに

Zは-N=CH-基もしくは-NH-CH₂-基を表わす。)で表わされる化合物または有機もしくは無機酸とそれらの塩を動物及び植物中の並びに動物及び植物上の有害生物を防除するための使用方法。

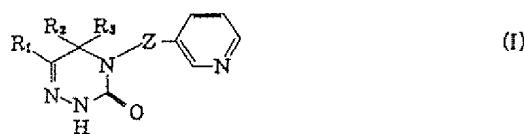
(11) 昆虫及びダニ目を防除するための請求項 1 0 記載の使用方法。

(12) 植物破壊性昆虫を防除するための請求項 1 1 記載の使用方法。

(13) 練液昆虫を防除するための請求項 1 2 記載

の使用方法。

14 種々の生育期にある有害生物を次式 I :



(式中、

R₁は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ一炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基、またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、メトキシ基及び／またはエトキシ基で一置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、

(式中、

R₂は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ一炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、メトキシ基及び／またはエトキシ基で一置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、

R₃は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基もしくは炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、

R₁は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基もしくは炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、または

R₁及びR₂は一緒にになって飽和または不飽和 3 ないし 7 頁の炭素環を形成し、

R₃は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わし、並びに

Zは-N=CH-基もしくは-NH-CH₂-基を表わす。)で表わされる化合物または有機もしくは無機酸とそれらの塩と接触させて使用することによる動物及び植物中の並びに動物及び植物上の有害生物を防除する方法。

15 次式 IIa :



または

R₁及びR₂は一緒にになって飽和または不飽和の 3 ないし 7 頁の炭素環を形成し、

R₃は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物。

16 上記式 IIa 中、

R₁が水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基もしくは炭素原子数 3 ないし 5 のシクロアルキル基を表わすか、またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、メトキシ基もしくはエトキシ基で一置換または二置換されたフェニル基を表わし、；並びに

R₂及びR₃が各々水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わす請求項 1-5 記載の化合物。

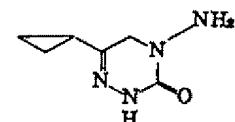
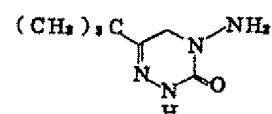
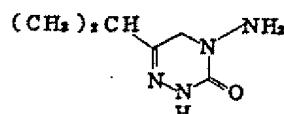
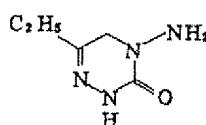
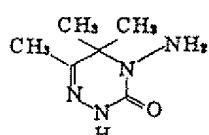
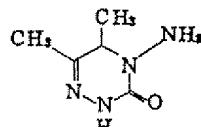
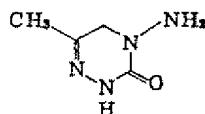
17 上記式 IIa 中、

R₁が水素原子、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基もしくはシクロプロピル基を表わし、；

R₂が水素原子、メチル基もしくはエチル基を表わし、；並びに

R_s が水素原子もしくはメチル基を表わす請求項1-6記載の化合物。

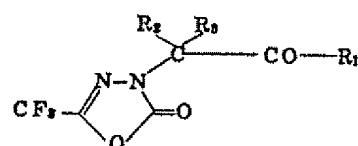
即 次式：



及び

で表わされる請求項1-7記載の化合物。

即 次式IV：



(M)

(式中、

R_1 は水素原子、炭素原子数1ないし12のア

ルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ一炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし2のハロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロビル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基またはハロゲン原子、炭素原子数1ないし5のアルキル基、炭素原子数1ないし2のハロアルキル基、メトキシ基及び/またはエトキシ基で一置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロビル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、

R_2 は水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基もしくは炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数1ないし12のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数1ないし12のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、または

R_1 及び R_2 は一緒になって飽和または不飽和

の3ないし7員の炭素環を形成し、

R_3 は水素原子もしくは炭素原子数1ないし6のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物。

即 上記式IV中、

R_1 が水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数3ないし5のシクロアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、メトキシ基もしくはエトキシ基で一置換または二置換されたフェニル基を表わし、；並びに

R_2 及び R_3 が各々水素原子もしくは炭素原子数1ないし4のアルキル基を表わす請求項1-9記載の化合物。

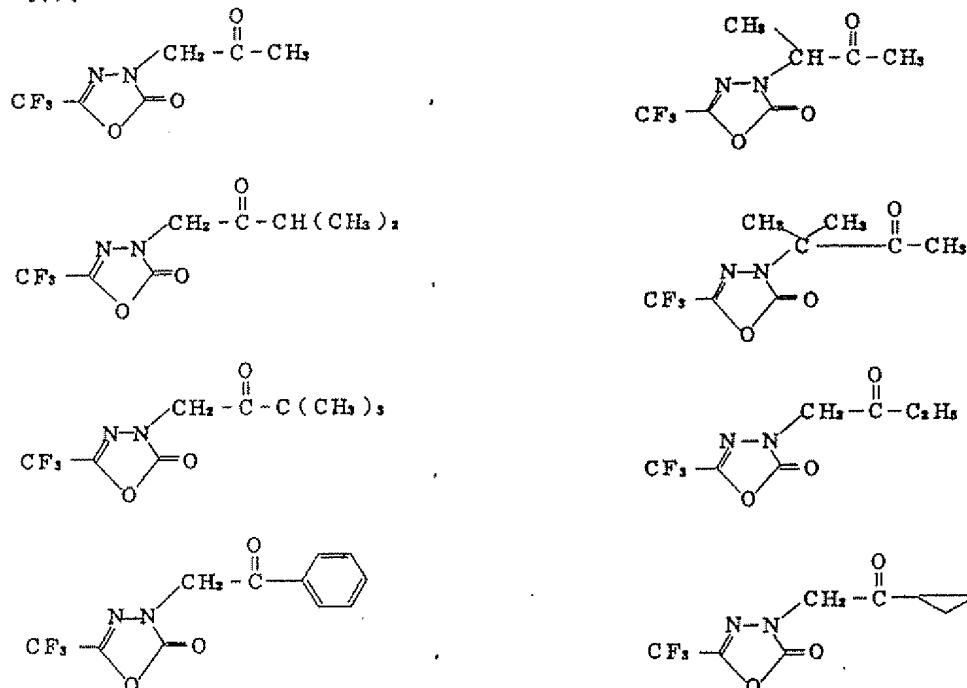
即 上記式IV中、

R_1 が水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基もしくはシクロプロビルを表わし、；

R_2 が水素原子、メチル基もしくはエチル基を表わし、；並びに

R_3 が水素原子もしくはメチル基を表わす請求項2-0記載の化合物。

図 次式：



及び

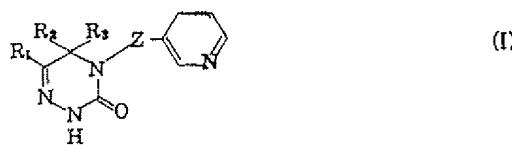
で表わされる請求項 2 1 記載の化合物。

3 発明の詳細な説明

本発明は新規な殺虫活性 N-アミノ-1,2,4-トリアジノン、それらの製造のための方法及び中間体、上記アミノトリアジノンを含有する組成物並びに有害生物防除におけるそれらの使用方法に関する。

本発明によるとアミノトリアジノンは、

次式 I :



(式中、

R₁は水素原子、炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロビル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基、ま

たはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 2 のハロアルキル基、メトキシ基及び/またはエトキシ基で置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロビル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、

R₂は水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基もしくは炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ないし 12 のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、または

R₁及びR₂は一緒にあって飽和または不飽和 3 ないし 7員の炭素環を形成し、

R₃は水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基を表わし、並びに

Zは-N=C(H)-基もしくは-NH-CH₂-基を表わす。)で表わされる化合物に相当する。

式 I で表わされる化合物は酸付加塩の形狀で

あることもできる。有機及び無機酸の両方が前記の塩の形成のために適している。その様な酸の例は、特に塩酸、臭化水素酸、硝酸、種々のリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、シエウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酪酸、酒石酸もしくはサリチル酸である。

置換基として適するアルキル基は直鎖もしくは枝分れ鎖であって良い。そのようなアルキル基の例はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基またはベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等並びにそれらの異性体である。

置換基として適するアルコキシアルキル基は、直鎖もしくは枝分れ鎖であってよく、アルキル基及びアルコキシ基は上述のものである。上記置換基の適する例は、特にメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキ

CF₃CHBrF もしくは CC(F)CHCl(F) である。

R_1 及び R_2 により形成される 3 ないし 7 員の炭素環は飽和もしくは不飽和であつてよい。それらは飽和の 5 もしくは 6 員の炭素環であるのが好ましい。

式 I で表わされる化合物のうち、R₁が水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ないし 5 のシクロアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、メトキシ基もしくはエトキシ基で一置換または二置換されたフェニル基を表わし、； R₂及び R₃が各々水素原子もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表わし、並びに乙が -N=CH- 基もしくは -NH-CH₂- 基を表わすものがすぐれている。

上記化合物のうち、好ましい式 I で表わされる化合物は、

a) R_1 が水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、シクロプロビル基もしくはフェニル基を表わし、；

シプロビル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基もしくはブトキシブチル基である。

置換基として適する。シクロアルキル基は例え
ばシクロプロビル基、シクロブチル基、シクロ
ペンチル基もしくはシクロヘキシル基である。

置換基として適するハロゲン原子はフッ素原子及び塩素原子並びに臭素原子及びヨウ素原子である。フッ素原子及び塩素原子が好ましい。

置換基として通するハロゲン化された炭素原子数1ないし2のアルキル基は、上述したハロゲン原子で部分的にのみハロゲン化してもよい、または過ハロゲン化してもよい。該置換基の特に通する例は、特にフッ素原子、塩素原子及び／または臭素原子でモノーもしくはトリー置換されたメチル基で、例えば CHF_2 もしくは CF_3 ；並びにフッ素原子、塩素原子及び／または臭素原子でモノーないしベンター置換されたエチル基で例えば CH_2CF_3 、 CF_2CF_3 、 CF_2CCl_3 、 CF_2CHCl_2 、 CF_2CHF_3 、 CF_2CFCF_3 、 CF_2CHCF_3 、 $\text{CF}_2\text{CHCH}_2\text{F}$ 、

R₂が水素原子、メチル基もしくはエチル基を表わし、：

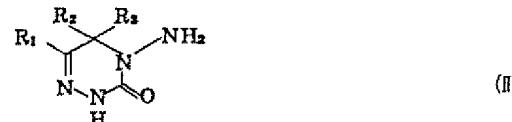
R_3 が水素原子もしくはメチル基を表わし、並びに

Z が $-N=CH-$ 基を表わすものか、または

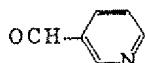
b) R_1 が水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、シクロプロビル基もしくはフェニル基を表わし、; R_2 が水素原子、メチル基、もしくはエチル基を表わし、; R_3 が水素原子もしくはメチル基を表わし、; 並びに乙が $-N=C\text{H}-$ 基を表わすものである。

本発明による式1で表わされる化合物は、例えば

A) 次式 II :



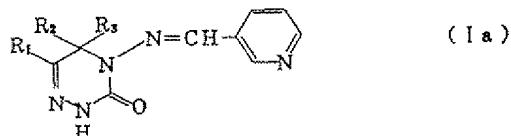
で表わされるアミノトリアシノンを次式に示す。



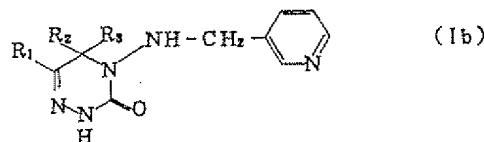
III

で表わされるアルデヒドと反応させ、そして所望により

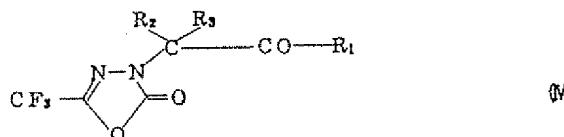
B) 次式 I a :



で表わされる得られたピリジルーメチレンアミノートリアジノンを選択的に還元することにより次式 I b :



で表わされるピリジルーメチルアミノートリアジノンに変換することにより主に公知である方法に従って製造できる。



で表わされるオキサジアゾロンをヒドラジン水化物 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (前記式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は式 I で定義した意味を表わす。) と反応させることによるヒドラジン水化物を使用した環転移により製造できる。

式 II で表わされるアミノトリアジノンの製造方法は一般に常圧下で、所望により溶媒中で実施される。温度は $+15$ ないし $+20$ ℃、好ましくは $+20$ ないし 80 ℃である。適する溶媒はとりわけ水、アセトニトリルのようなニトリル、アルコール、ジオキサンもしくはテトラヒドロフランである。

式 IV で表わされるオキサジアゾロンは例えば次式 V :



上記式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記で定義した意味を表わす。

工程 A は通常、常圧下において触媒量の強酸の存在下で、そして溶媒中で実施する。反応温度は $+10$ ないし 100 ℃で、好ましくは $+40$ ないし 80 ℃である。適する酸は例えば鉄酸、特に塩酸のような無機強酸である。適する溶媒は、アルコール、エーテル及びエーテル系化合物、ニトリルまたはその代わりとして水である。

工程 B は一般に常圧またはわずかに高められた圧力下で適する水素添加触媒の存在下で、そして溶媒中で実施する。適する水素添加触媒は、慣用のプラチナ、パラジウムもしくはニッケル触媒で、例えばラネイニッケル (Raney nickel) であるか、または水素化物、例えば水素化ホウ素ナトリウムである。適する溶媒は、アルコール、酢酸、酢酸エチルまたはその代りとして水である。

式 II で表わされるアミノトリアジノンは、例えば次式 VI :

で表わされる 5-トリフルオロメチル-1,3,4-オキサジアゾール-2(3H)-オンを次式 VI :

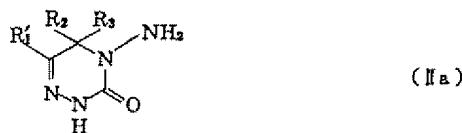


で表わされるケトン (上記式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は式 I で定義した意味を表わし、並びに X はハロゲン原子を表わす。) と反応させることによる、主に公知である方法に従って製造できる。

式 VI で表わされるオキサジアゾロンの製造方法は、常圧下で塩基の存在下において、そして溶媒中で実施する。温度は 0 ないし $+150$ ℃、好ましくは $+20$ ないし 100 ℃である。適当な塩基は、有機及び無機塩基で、例えばトリメチルアミン、アルコレート、水酸化ナトリウムもしくは水素化ナトリウムである。適する溶媒は、なかでもアルコール、ハロゲン化炭化水素で、例えばクロロホルム、アセトニトリルのようなニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、

ジメチルスルホキシドまたはその代りに水である。

式Ⅱで表わされるアミノトリアジンのうち4-アミノ-6-フェニル-1,2,4-トリアジン-3-オンは公知である (Liebigs Annalen der Chemie, 749, 125 (1971))、すなわちR₁がフェニル基を表わし、並びに各々R₂及びR₃が水素原子を表わす式Ⅱで表わされる化合物である。式Ⅱで表わされる全ての他の化合物、すなわち次式Ⅱa:



(式中、

R₁は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ-炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数1ないし2のハロアルキル基、フェニル基、

であり、そして本発明はそれらにも関するものである。

式Ⅲ、V及びVIで表わされる化合物は公知であるか、または主に公知である方法に従って製造できる。

本発明による式Ⅰで表わされる化合物は魚及び植物に十分に許容性であると同時に温血動物に良好な許容性であり、そして公知のリン酸エステル及びカルバメートよりもすぐれた安定性を有することを見い出した。それ故それらは殺有害生物剤として、特に有害生物、とりわけ植物及び動物を攻撃する昆虫を防除するためにきわめて適している。

式Ⅰで表わされる化合物は、特に以下の種族、鱗翅目 (Lepidoptera)、鞘翅目 (Coleoptera)、同翅亜目 (Homoptera)、異翅亜目 (Heteroptera)、多翅目 (Diptera)、アザミウマ目 (Thysanoptera)、直翅目 (Orthoptera)、シラミ目 (Anoplura)、ノミ目 (Siphonaptera)、ハジラミ目 (Mallophaga)、シミ目 (Thysan-

ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基、またはハロゲン原子、炭素原子数1ないし5のアルキル基、炭素原子数1ないし2のハロアルキル基、メトキシ基及び/またはエトキシ基で置換もしくは二置換されたフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、フェンプロピル基、フェンブチル基もしくはフェンベンチル基を表わし、

R₂は水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基もしくは炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基を表わすか、または未置換または炭素原子数1ないし12のアルキル基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数1ないし12のハロアルキル基で置換されたフェニル基を表わすか、または

R₁及びR₂は一緒にになって飽和または不飽和3ないし7員の炭素環を形成し、

R₃は水素原子もしくは炭素原子数1ないし6のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物及び式Nで表わされるオキサジアゾロンは新規

ura)、シロアリ目 (Isoptera)、チャタテムシ目 (Psocoptera)、及び膜翅目 (Hymenoptera) 及びダニ目 (Acarina) に属する代表的な昆虫を防除するのに特に適している。

本発明に従って使用される式Ⅰで表わされる化合物を使用して観賞植物及び有用植物の栽培において、特に絹栽培、野菜栽培、稻栽培及び果実栽培において特に植物破壊性昆虫を防除することが可能である。これと関連して、前記化合物は慣用の有害生物防除剤により防除することが困難である吸液昆虫、特にアブラムシ科 (例えばアphis fabae)、アphis craccivora) 及びマイズスペルシカエ (Myzus persicae) に対して非常に顕著な浸透作用及び更に接触作用の両方を特徴とするという事実は注目に値する。

本発明による式Ⅰで表わされる良好な有害生物防除作用は、記載した有害生物の少なくとも50ないし60%の死滅率に相当する。

本発明による化合物の作用もしくはそれらを含有する組成物の作用は他の殺虫剤及び／または殺ダニ剤の添加によってかなり拡大することができ、そして与えられた環境に適合させることができ。適当な添加剤とは、例えば以下の有効成分の種類を示している。：有機リン化合物、ニトロフェノール及びそれらの誘導体、ホルムアミジン、尿素、カルバメート、ビレスロイド、塩素化炭化水素並びにバシルス・スリンギエンシス (*Bacillus thuringiensis*) 製剤である。

式Iの化合物はそのままの形態で、或いは好ましくは製剤技術で慣用の補助剤と共に組成物として使用され、公知の方法により、乳剤原液、直接噴霧可能をまたは希釈可能を溶液、希釈乳剤、水和剤、粉剤、粒剤、および例えばポリマー物質によるカプセル化剤に製剤化される。組成物の性質と同様、噴霧、散粉、散布散水または注水のような適用法は、目的とする対象および使用環境に依存して選ばれる。

並びにエポキシ化ココナツ油または大豆油のようなエポキシ化植物油；または水。

例えば粉剤および分散性粉末に使用できる固体担体は通常、方解石、タルク、カオリン、モンモリロナイトまたはアタバルドジャイトのような天然鉱物充填剤である。物性を改良するためには、高分散ケイ酸または高分散吸収性ポリマーを加えることも可能である。適当な粒状化吸収性担体は多孔性型のもので、例えば蛭石、破碎レンガ、セピオライトまたはペントナイトであり；そして適当な非吸収性担体は方解石または砂のような物質である。更に非常に多くの予備粒状化した無機質および有機質の物質、特にドロマイトまたは粉状化植物殻核、が使用し得る。

製剤化すべき式Iの化合物の性質によるが、適当な表面活性化合物は良好な乳化性、分散性および保湿性を有する非イオン性、カオチン性および／またはアニオン性界面活性剤である。

「界面活性剤」の用語は界面活性剤の混合物をも含むものと理解されたい。

製剤、即ち式Iの化合物（有効成分）またはそれと他の殺虫剤または殺ダニ剤との組み合わせおよび適当な場合には固体または液体の補助剤を含む組成物は、公知の方法により、例えば有効成分を溶媒、固体担体および適当な場合には表面活性化合物（界面活性剤）のような增量剤と均一に混合および／または磨碎することにより、製造される。

適当な溶媒は次のものである：芳香族炭化水素、好ましくは炭素原子数8ないし12の部分、例えばキシレン混合物または置換ナフタレン；ジブチルフタレートまたはジオクチルフタレートのようなフタレート；シクロヘキサンまたはパラフィンのような脂肪族炭化水素；エタノール、エチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテルのようなアルコールおよびグリコール並びにそれらのエーテルおよびエステル；シクロヘキサンのようケトン；N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドまたはジメチルホルムアミドのような強極性溶媒；

適当なアニオン性界面活性剤は、水溶性石ケンおよび水溶性合成界面活性化合物の両者であり得る。

適当な石鹼は高級脂肪酸（C₁₀～C₂₂）のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、または非置換または置換のアンモニウム塩、例えばオレイン酸またはステアリン酸、或いは例えばココナツ油または獸脂から得られる天然脂肪酸混合物のナトリウムまたはカリウム塩である。更に脂肪酸メチルタウリン塩及び変性及び未変性燐脂質もまた適する界面活性剤として用い得る。

しかしながら、いわゆる合成界面活性剤、特に脂肪スルホネート、脂肪サルフェート、スルホン化ベンズイミダゾール誘導体またはアルキルアリールスルホネート、が更に頻繁に使用される。

脂肪スルホネートまたはサルフェートは通常アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩或いは非置換または置換のアンモニウム塩の形態にあり、そしてアルキル基のアルキル部分をも含む炭素原

子数 8 ないし 22 のアルキル基を含み、例えばリグノスルホン酸、ドデシルサルフェートまたは天然脂肪酸から得られる脂肪アルコールサルフェートの混合物のナトリウムまたはカルシウム塩である。これらの化合物には硫酸エステルの塩および脂肪アルコール／エチレンオキシド付加物のスルホン酸の塩も含まれる。スルホン化ベンズイミダゾール誘導体は、好ましくは二つのスルホン酸基と 8 ないし 22 個の炭素原子を含む一つの脂肪酸基とを含む。アルキルアリールスルホネートの例は、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸またはナフタレンスルホン酸／ホルムアルデヒド縮合生成物のナトリウム、カルシウムまたはトリエタノールアミン塩である。対応するホスフェート、例えば 4 ないし 14 モルのエチレン オキシドを含む p-ノニルフェノール付加物のリン酸エステルの塩、もまた適当である。

非イオン性界面活性剤は、好ましくは脂肪族または脂環式アルコール、または飽和または不

／ポリエチレン オキシド付加物、トリブチルフェノキシポリエトキシエタノール、ポリエチレン グリコールおよびオクチルフェノキシエトキシエタノールである。ポリオキシエチレンソルビタンおよびポリオキシエチレン ソルビタン トリオレートの脂肪酸エステルもまた適当な非イオン性界面活性剤である。

カチオン性界面活性剤は、好ましくは N-置換基として少なくとも一つの炭素原子数 8 ないし 22 のアルキル基と、他の置換基として低級非置換またはハロゲン化アルキル基、ベンジル基または低級ヒドロキシアルキル基とを含む第四アンモニウム塩である。該塩は好ましくはハロゲン化物、メチル硫酸塩またはエチル硫酸塩の形態にあり、例えばステアリルトリメチルアンモニウム クロリドまたはベンジル ジー(2-クロロエチル)エチルアンモニウム ブロミドである。

製剤業界で慣用の界面活性剤は例えば下記の刊行物に記載されている：“マクカクチャンメ

飽和脂肪酸およびアルキルフェノールのポリグリコール エーテル誘導体であり、該誘導体は 3 ないし 50 個のグリコール エーテル基、(脂肪族)炭化水素部分に 8 ないし 20 個の炭素原子、そしてアルキルフェノールのアルキル部分に 6 ないし 18 個の炭素原子を含む。

他の適当な非イオン性界面活性剤は、ポリエチレン オキシドとポリブロビレン グリコール、エチレンジアミンポリブロビレン グリコールおよびアルキル鎖中に 1 ないし 10 個の炭素原子を含むアルキルポリブロビレン グリコールとの水溶性付加物であり、その付加物は 20 ないし 250 個のエチレン グリコール エーテル基および 10 ないし 100 個のブロビレン グリコール エーテル基を含む。これらの化合物は通常ブロビレン グリコール単位当たり 1 ないし 5 個のエチレングリコール単位を含む。

非イオン性界面活性剤の代表的例は、ノニルフェノール-ポリエトキシエタノール、ヒマシ油ポリグリコール エーテル、ポリブロビレン

デタージェンツ アンド エマルジファイアーズ アニュアル (Mc Cutcheons Detergents and Emulsifiers Annual)”，マック出版社、リング ウッド、ニュージャージー州、1979 年；ヘルムート シュタッヒ (Helmut Stache)，“テンジット タッシュエンブーフ (Tensid Tashenbuch)”，カール ハンサー フェルラーク (Carl Hanser Verlag)，ミュンヘンおよびウィーン，1981 年。

本発明による有害生物防除剤組成物は通常、式 I の化合物または該化合物と他の殺虫剤または殺ダニ剤との混合物 0.1 ないし 9.9 %、好ましくは 0.1 ないし 9.5 %、固体または液体補助剤 1 ないし 9.9 %、および界面活性剤 0.1 ないし 2.5 %、好ましくは 0.1 ないし 2.5 % を含む。

市販品は好ましくは濃厚物として製剤化されるが、消費者は通常実質的低濃度の希釈製剤を使用する。

この組成物はまた他の成分例えば安定剤、消泡剤、粘度調節剤、結合剤、粘着付与剤並びに

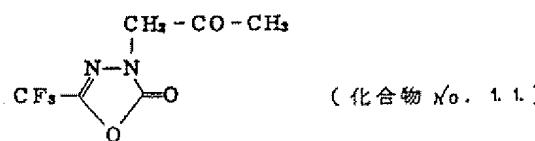
肥料、または特別な効果を得るために他の有効成分を含有してもよい。

实施例：

1. 式 I で表わされる化合物及びそれらの中間体の製造

実施例 P. 1: 2-オキソ-5-トリフルオロメチル-2,3-ジヒドロ-1,3,4-オキサジアゾール-3-アセトン

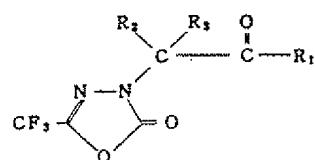
油状物中の 8.0% NaH 分散剤 1.5 g (0.5 モル) を石油エーテルで洗浄して油分を除き、そして DMF 1.25 ml に添加する。DMF 2.50 ml 中の 5-トリフルオロメチル-1,3,4-オキサジアゾール-2 (3 H)-オンを室温で 1 時間かけてこの懸濁液に滴下し、その後このバッテを 3 時間攪拌する。次にクロロアセトン 5.5.5 g (0.6 モル) を添加して、反応混合物を室温で 1.6 時間攪拌する。蒸発させて濃縮した後、100.0 ml の水を残留物に添加し、そして固體沈殿物を吸引過して乾燥させると、無色の固体の形状で次式：



で表わされる標記化合物を得る。；融点 85℃；
収量 9.6g (91.7%)

以下の化合物を類似の方法で製造する。

表 1



化合物名	R ₁	R ₂	R ₃	物理データ
1. 1	CH ₃	H	H	融点 85℃
1. 2	i-C ₃ H ₇	H	H	融点 74-75℃
1. 3	C(CH ₃) ₃	H	H	融点 67℃
1. 4	C ₆ H ₅	H	H	融点 100-102℃
1. 5	CH ₃	CH ₃	H	油状物
1. 6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	油状物
1. 7	C ₂ H ₅	H	H	融点 76-77℃
1. 8		H	H	融点 77-78℃
		H	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
		CH ₃	H	
		H	CH ₃	

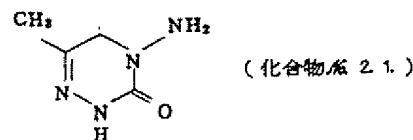
表 1 (続き) :

化合物名	R ₁	R ₂	R ₃	物理データ
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
	△	CH ₃	CH ₃	
	△	C ₂ H ₅	CH ₃	

実施例 P. 2 : 2, 3, 4, 5- テトラヒドロ-3- オキソ-4-アミノ-6-メチル-1, 2, 4-トリアシン

2-オキソ-5-トリフルオロメチル-2,3-ジヒドロ-1,3,4-オキサジアゾール-5-アセトン 210 g (1.0 モル) を冷却しながらヒドラジン水化物 250 ml 中に添加する。得られた透明な褐色の溶液を 2 時間攪拌した後真空中で蒸発により濃縮し、そして残留物をシリカゲン

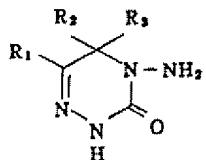
ル上でクロマトグラフを行なう(塩化メチレン/メタノール 9:1)。溶媒を蒸発させて除去してエーテルを添加した後得られた油状物から次式:



で表わされる標記化合物が結晶化する。: 融点 117-119°C; 収量 6.4g (50%)

類似の方法で以下の化合物を製造する。:

表2:



化合物2	R ₁	R ₂	R ₃	融点 °C
2.1	CH ₃	H	H	117-119
2.2	CH ₃	CH ₃	H	172-174

表2(続き):

化合物3	R ₁	R ₂	R ₃	融点 °C
2.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	138-139
2.4	C ₂ H ₅	H	H	143-145
2.5	i-C ₃ H ₇	H	H	79-81
2.6	C(CH ₃) ₃	H	H	148-150
2.7	△	H	H	94-95
2.8	C ₆ H ₅	H	H	199-202
2.9	4-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	H	H	208-210
		H	H	
		CH ₃	C ₂ H ₅	H
		C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
		C ₂ H ₅	CH ₃	H
		n-C ₃ H ₇	H	H
		n-C ₃ H ₇	CH ₃	H
		n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃
		i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
		C(CH ₃) ₃	CH ₃	H
		C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃

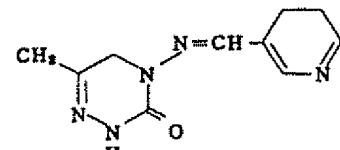
表2(続き):

化合物3	R ₁	R ₂	R ₃	融点 °C
	△	CH ₃	CH ₃	
	△	CH ₃	H	

実施例 P. 3: 2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-3-オキソ-4-((ピリジン-3-イル)-メチレンアミノ)-6-メチル-1, 2, 4-トリアジン

ピリジン-3-カルボアルデヒド 26.8g

(0.25モル) 及び濃塩酸 1滴を 60°C でエタノール 250mL 中に溶解した 2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-3-オキソ-4-アミノ-6-メチル-1, 2, 4-トリアジン 3.2g (0.25モル) に添加する。還流下で 30 分間煮沸した後、反応混合物を冷却し、固体部分をろ過して単離し、エーテルで洗浄して、そして乾燥させると、無色の固体の形状で次式:

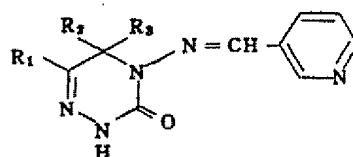


(化合物3.1.)

で表わされる標記化合物を得る。: 融点 227-228°C; 収量 4.8g (90%)

類似の方法で以下の化合物を製造する。:

表3:



化合物3	R ₁	R ₂	R ₃	物理データ
3.1	CH ₃	H	H	融点 227-228°C
3.2	CH ₃	CH ₃	H	融点 139-141°C
3.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	融点 158°C
3.4	C ₂ H ₅	H	H	融点 223-224°C
3.5	i-C ₃ H ₇	H	H	融点 201-205°C

表3(焼き)：

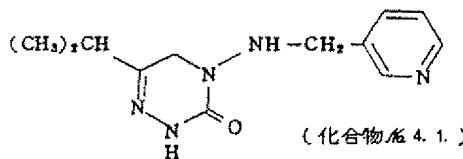
化合物名	R ₁	R ₂	R ₃	物理データ
3.6	△	H	H	融点 243-244°C
3.7	C(CH ₃) ₃	H	H	融点 195-196°C
3.8	C ₆ H ₅	H	H	融点 263-264°C
3.9	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	融点 246-247°C
	H	H	H	
	H	CH ₃	H	
	H	CH ₃	CH ₃	
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
n-C ₃ H ₇	H	H		
n-C ₃ H ₇	CH ₃	H		
n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃		
n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃		

表3(焼き)：

化合物名	R ₁	R ₂	R ₃	物理データ
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	△	CH ₃	H	
	△	CH ₃	CH ₃	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	
	n-C ₄ H ₉	H	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	

実施例 P. 4 : 2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-3-オキソ-[(ビリジン-3-イル)-メチルアミノ]-6-イソブロビル-1, 2, 4-トリアジン
水素化ホウ素ナトリウム 37.8g (1モル) をメタノール 800ml 中の 2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-3-オキソ-4-[(ビリジン-3-イル)-メチレンアミノ]-6-イソブロビル-1,

2, 4-トリアジン 24.5g (0.1モル) の懸濁液中に少しずつ導入する。その後反応混合物を室温で 2 ~ 3 時間攪拌し、そして還流下で 12 時間煮沸する。溶液を蒸発させた後、残留物をアセトニトリルと共に攪拌し、そして次にろ過を行なう。蒸発によりアセトニトリル溶液を濃縮した後、残留物をエーテルと共に攪拌し、そして結晶体をろ過して単離すると無色の結晶粉末の形状で次式：



で表わされる標記化合物を得る。融点 105-107°C；収量：12g (49%)

類似の方法で以下の化合物を製造する。：

表4：

化合物名	R ₁	R ₂	R ₃	物理データ
4.1	i-C ₃ H ₇	H	H	融点 105-107°C
4.2	CH ₃	H	H	融点 161-165°C
4.3	C(CH ₃) ₃	H	H	融点 162-164°C
4.4	C ₂ H ₅	H	H	融点 94-96°C
4.5	△	H	H	融点 153-155°C
4.6	CH ₃	CH ₃	H	融点 35°C
4.7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	融点 150°C
	H	H	H	
	H	CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	

オクチルフェノールポリエチレングリコール エーテル(エチレンオキシド4~5モル)	3%
ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム	5%
ヒマシ油ポリグリコールエーテル (エチレンオキシド3~6モル)	4%
シクロヘキサン	30%
キシレン混合物	50%

この乳剤原液を水で希釈することにより、所望の濃度のエマルジョンを得ることができる。

F 3 粉 剂

	a)	b)
有効成分または配合物	5%	8%
タルク	95%	—
カオリン	—	92%

有効成分または配合物を担体とともに混合し、適当なミル中でこの混合物を磨碎することにより、そのまま使用することのできる粉末を得る。

F 4. 押出し粒剤

有効成分または配合物	10%
リグノスルホン酸ナトリウム	2%

7.5%水性エマルジョン形シリコーンオイル	0.8%
水	32%

細かく粉碎した有効成分または配合物を助剤とともに均一に混合し、水で希釈することにより所望の懸濁液を得ることのできる懸濁性濃厚物が得られる。

3 生物学的実施例

実施例 B. 1: エジプトヤブ蚊 (*Aedes aegypti*)

(幼虫)に対する作用

容器中の水 150 ml の表面に 0.1% 試験化合物のアセトン溶液の所定量をピベットで滴下して 400 ppm の濃度を得る。アセトンを蒸発させた後、30ないし40匹の2日令のエジプトヤブ蚊の幼虫を上記の容器中に入れる。2日及び7日後に死滅率を測定する。

実施例 P. 3ないしP. 5による化合物はこの試験において良好な活性を示した。

実施例 B. 2: アフィスクラッショラ (*Aphis craccivora*)に対する接触作用

試験開始前に、容器中で栽培した30ないし50

カルボキシメチルセルロース 1%
カオリン 8.7%
有効成分または配合物を助剤とともに混合し、磨碎し、続いてこの混合物を水で湿めらす。混合物を押し出し、空気流中で乾燥させる。

F 5. 被覆粒剤

有効成分または配合物	5%
ポリエチレングリコール (mol. wt. 200)	3%
カオリン	9.4%

細かく粉碎した有効成分または配合物を、ミキサー中で、ポリエチレングリコールで湿められたカオリンに均一に施用する。この方法により非粉塵性被覆粒剤が得られる。

F 6. 懸濁原液

有効成分または配合物	40%
エチレングリコール	10%
ノニルフェノールポリエチレングリコール エーテル(エチレンオキシド1.5モル)	6%
リグノスルホン酸ナトリウム	10%
カルボキシメチルセルロース	1%
3.7%ホルムアルデヒド水溶液	0.2%

日令の豆の苗木 (ビシア ファバ (*Vicia faba*)) にアフィス クラッショラ種の昆虫約200匹を各々に寄生させる。24時間後処理植物に試験化合物 125 ppm を含有する水性配合剤をしたたり落ちるまで直接噴霧する。各々の試験化合物を2本の植物に使用し、そして更に24時間及び72時間後に死滅数を数える。この試験は 21~22°C、相対湿度約55%で行なう。

この試験において、実施例 P. 3ないしP. 5の化合物は、良好な活性を示した。

実施例 B. 3: アフィスクラッショラに対する浸透作用

根づいている豆植物を 600 ccm の土壌を有する容器に移植する。次に 400 ppm の濃度の試験化合物の配合物 (2.5%水和剤から製造) 50 ml を各々の容器中の土壌に直接注ぐ。

24時間後植物の生長部分にアフィスクラッショラ種のアブラムシを寄生させて、その後直接またはガス相を介してのどちらからも試験物質とアブラムシが接触することがないように植

物の上にプラスチックシリンダーをかぶせる。

試験開始後48時間及び72時間後に死滅数を測定する。各々別の容器中の2本の植物を各試験物質のために使用する。試験は25℃及び相対湿度約70%で実施する。

実施例P.3ないしP.5による化合物はこの試験において良好な活性を示した。

実施例B.4: マイズスペルシカエ (*Myzus persicae*)に対する接触作用、直接噴霧試験

処理する4日前に、ペペロニ植物(鉢植えされていて6葉期にある)にマイズスペルシカエ(R種)を寄生させた2-3cmの長さの豆の苗を置くことにより感染させ、そしてペペロニ植物上にアブラムシを十分に寄生させる。豆の苗が枯れ始めたらすぐに、アブラムシは試験植物(ペペロニ)に移る。24時間後、処理植物に2.5%水和剤から製造した、試験化合物100ppmを含有している水性懸濁液をしたたり落ちるまで直接噴霧する。4本の植物を各々の試験物質

に使用する。噴霧後7日目に死滅数を測定する。試験は21-22℃及び相対湿度約60%で実施する。

この試験において実施例P.3ないしP.5による化合物は80-100%死滅率を示した。

実施例B.5: マイズスペルシカエに対する長期作用試験

ペペロニ植物(鉢植えされていて6葉期にある)を試験溶液で噴霧処理し、そして処理後2日目に試験植物に実施例B.4で記載したようにマイズスペルシカエ(R種)を寄生させて感染させる。植物に寄生させた後5日目に死滅率(%)を評価する。

実施例P.3ないしP.5による化合物は100ppmの濃度で50-100%の死滅率を示した。

特許出願人 チバーガイギー

アクチエングセルシャフト

代理人(弁理士) 勝 優美
(ほか2名)



United States Patent [19]

Kristinsson

[11] Patent Number: 4,996,325

[45] Date of Patent: Feb. 26, 1991

[54] PESTICIDES

[75] Inventor: **Haukur Kristinsson, Basel,
Switzerland**
[73] Assignee: **Ciba-Geigy Corporation, Ardsley,
N.Y.**
[21] Appl. No.: **492,764**
[22] Filed: **Mar. 13, 1990**

Related U.S. Application Data

[62] Division of Ser. No. 255,684, Oct. 11, 1988, Pat. No. 4,931,439.

[30] Foreign Application Priority Data

Oct. 16, 1987 [CH] Switzerland 4062/87

[51] Int. Cl.⁵ C07D 271/07
[52] U.S. Cl. 548/132

[58] Field of Search 548/132

[56] References Cited

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

1795785 8/1975 Fed. Rep. of Germany

OTHER PUBLICATIONS

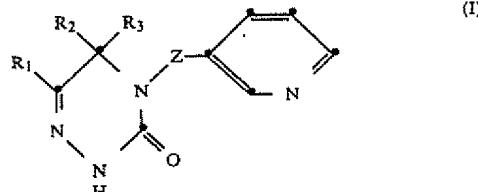
OTHER PUBLICATIONS

A. Hetzheim et al., Liebigs Ann. Chem., vol. 749, pp. 125-133 (1971).

Primary Examiner—John M. Ford
Attorney, Agent, or Firm—Kevin T. Mansfield

[57] ABSTRACT

Novel substituted N-amino-1,2,4-triazinones of formula I



wherein

R_1 is hydrogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_6 cycloalkyl, C_1 - C_4 alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_2 haloalkyl, phenyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl or phenpentyl, or a phenyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl or phenpentyl radical that is mono- or di-substituted by halogen, C_1 - C_5 alkyl, C_1 - C_2 haloalkyl, methoxy and/or by ethoxy.

R₂ is hydrogen, C₁-C₆alkyl or C₃-C₆cycloalkyl, or is phenyl that is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl, halogen or C₁-C₁₂haloalkyl, or R₁ and R₂ together form a saturated or unsaturated 3- to 7-membered carbocycle,

R_3 is hydrogen or C_1-C_6 alkyl and
 Z is $-N=CH-$ or $-NH-CH_2-$.

and their salts with organic or inorganic acids, processes and intermediates for their preparation, and their use in pest control and in pesticidal compositions that contain a compound of formula I as active ingredient are disclosed. The preferred field of application is the control of pests in and on animals and plants.

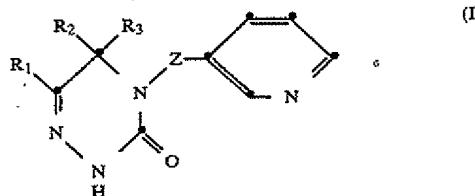
4 Claims, No Drawings

PESTICIDES

This is a divisional of application Ser. No. 255,684 filed on Oct. 11, 1988 now U.S. Pat. No. 4,931,439.

The present invention relates to novel insecticidally active N-amino-1,2,4-triazinones, processes and intermediates for their preparation, compositions containing these aminotriazinones, and their use in pest control.

The aminotriazinones according to the invention 10 corresponding to formula I



wherein

R₁ is hydrogen, C₁-C₁₂ alkyl, C₃-C₆cycloalkyl, C₁-C₄alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₂haloalkyl, phenyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl or phenpentyl, or a phenyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl or phenpentyl radical that is mono- or di-substituted by halogen, C₁-C₅alkyl, C₁-C₂haloalkyl, methoxy and/or by ethoxy,

R₂ is hydrogen, C₁-C₆alkyl or C₃-C₆cycloalkyl, or is phenyl that is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl, halogen or by C₁-C₁₂haloalkyl, or R₁ and R₂ together form a saturated or unsaturated 3- or 7-membered carbocycle,

R₃ is hydrogen or C₁-C₆alkyl and

Z is $-\text{N}=\text{CH}-$ or $-\text{NH}-\text{CH}_2-$.

The compounds of formula I can also be in the form of acid addition salts. Both organic and inorganic acids are suitable for the formation of such salts. Examples of such acids are, inter alia, hydrochloric acid, hydrobromic acid, nitric acid, various phosphoric acids, sulfuric acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, oxalic acid, malonic acid, maleic acid, fumaric acid, lactic acid, tartaric acid or salicylic acid.

The alkyl radicals that are suitable as substituents 45 may be straight-chained or branched. Examples of such alkyl radicals are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl or pentyl hexyl, octyl, decyl, dodecyl, etc. and their isomers.

The alkoxyalkyl radicals that are suitable as substituents 50 may be straight-chained or branched, the alkyl and alkoxy radicals being as defined above. Suitable examples of such substituents are, inter alia, methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxypropyl, ethoxypropyl, propoxypropyl, methoxybutyl, ethoxybutyl, propoxybutyl or butoxybutyl.

The cycloalkyl radicals that are suitable as substituents are, for example, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl or cyclohexyl.

The halogen atoms that are suitable as substituents 60 are fluorine and chlorine and also bromine and iodine, fluorine and chlorine being preferred.

The halogenated C₁-C₂alkyl radicals that are suitable as substituents may be only partially halogenated or may be perhalogenated, the halogen atoms being as defined above. Especially suitable examples of such substituents are, inter alia, methyl mono- to tri-substituted by fluorine, chlorine and/or by bromine, for

example CHF₂ or CF₃; and ethyl mono- to penta-substituted by fluorine, chlorine and/or by bromine, for example, CH₂CF₃, CF₂CF₃, CF₂CCl₃, CF₂CHCl₂, CF₂CHF₂, CF₂CHBr₂, CF₂CHClF, CF₂CHBrF or CCl₂FC₂ClF.

The 3- to 7-membered carbocycles formed by R₁ and R₂ may be saturated or unsaturated. They are preferably saturated 5- or 6-membered carbocycles.

Of the compounds of formula I, prominence should be given to those wherein R₁ is hydrogen, C₁-C₆alkyl, C₃-C₆cycloalkyl, phenyl or phenyl that is mono- or di-substituted by halogen, C₁-C₃alkyl, methoxy or by ethoxy; each of R₂ and R₃ is hydrogen or C₁-C₄alkyl and Z is $-\text{N}=\text{CH}-$ or $-\text{NH}-\text{CH}_2-$.

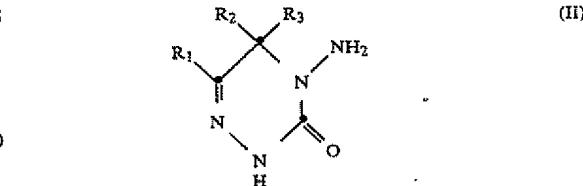
Of the above, the compounds of formula I that are 20 preferred are those wherein

(a) R₁ is hydrogen, C₁-C₄alkyl, cyclopropyl or phenyl; R₂ is hydrogen, methyl or ethyl; R₃ is hydrogen or methyl; and Z is $-\text{N}=\text{CH}-$ or

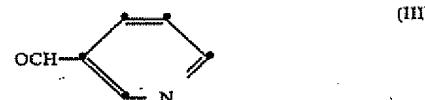
(b) R₁ is hydrogen, C₁-C₄alkyl, cyclopropyl or phenyl; R₂ is hydrogen, methyl or ethyl; R₃ is hydrogen or methyl; and Z is $-\text{NH}-\text{CH}_2-$.

The compounds of formula I according to the invention 30 can be prepared in accordance with processes that are known in principle, for example by

(A) reacting an aminotriazinone of formula II

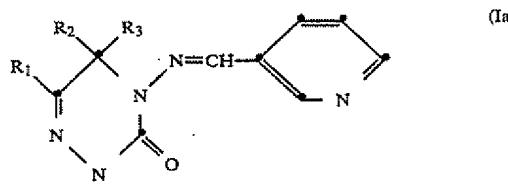


with an aldehyde of formula III

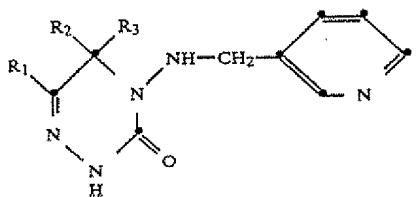


and, if desired,

(B) converting the resulting pyridyl-methyleneamino-triazinone of formula Ia



by selective reduction into the pyridyl-methylamino-triazinone of formula Ib

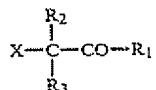


In the above formulae, R₁, R₂ and R₃ are as defined hereinbefore.

Process A is generally carried out under normal pressure in the presence of a catalytic amount of a strong acid and in a solvent. The reaction temperature is from +10° to 100° C., preferably from +40° to 80° C. Suitable acids are strong inorganic acids, for example mineral acids, especially hydrochloric acid. Suitable solvents are alcohols, ethers and ethereal compounds, nitriles or, alternatively, water.

Process B is generally carried out under normal or slightly elevated pressure in the presence of a suitable hydrogenation catalyst and in a solvent. Suitable hydrogenation catalysts are the customary platinum, palladium or nickel catalysts, for example Raney nickel, or also hydrides, for example sodium borohydride. Suitable solvents are alcohols, acetic acid, ethyl acetate or, alternatively, water.

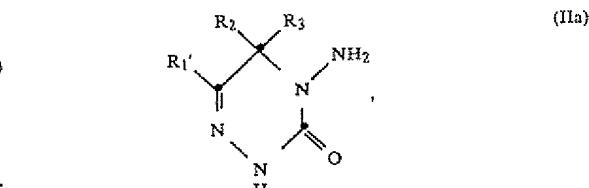
The aminotriazinones of formula II can be prepared, for example, by a ring rearrangement using hydrazine hydrate by reacting an oxadiazolone of formula IV



R₁, R₂ and R₃ being as defined for formula I and X being halogen.

The process for the preparation of the oxadiazolones of formula IV is carried out under normal pressure in the presence of a base and in a solvent. The temperature is from 0° to +150° C., preferably from +20° to 100° C. Suitable bases are organic and inorganic bases, for example trimethylamine, alcohols, sodium hydroxide or sodium hydride. Suitable solvents are, inter alia, alcohols, halogenated hydrocarbons, for example chloroform, nitriles, for example acetonitrile, tetrahydrofuran, dioxane, dimethyl sulfoxide or, alternatively, water.

Of the aminotriazinones of formula II, 4-amino-6-phenyl-1,2,4-triazin-3-one is known (Liebigs Annalen der Chemie, 749, 125 (1971)), that is to say, the compound of formula II wherein R₁ is phenyl and each of R₂ and R₃ is hydrogen. All the other compounds of formula II, that is to say the compounds of formula IIa



wherein

R_{1'} is hydrogen, C₁-C₁₂alkyl, C₃-C₆cycloalkyl, C₁-C₄alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₂haloalkyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl or phenpentyl, or a phenyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl or phenpentyl radical that is mono- or di-substituted by halogen, C₁-C₅alkyl, C₁-C₂haloalkyl, methoxy and/or by ethoxy,

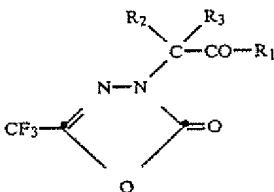
R₂ is hydrogen, C₁-C₆alkyl or C₃-C₆cycloalkyl, or is phenyl that is unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl, halogen or by C₁-C₁₂haloalkyl, or R₁ and R₂ together form a saturated or unsaturated 3- to 7-membered carbocycle.

R₃ is hydrogen or C₁-C₆alkyl, and the oxadiazolones of formula IV are novel and the invention relates also to these.

The compounds of formulae III, V and VI are known or can be prepared in accordance with processes that are known in principle.

It has been found that the compounds of the formula I according to the invention, at the same time as being well tolerated by plants, are better tolerated by warm-blooded animals and have a greater stability than known phosphoric acid esters and carbamates. They are therefore eminently suitable as pesticides, especially for controlling pests, especially insects, that attack plants and animals.

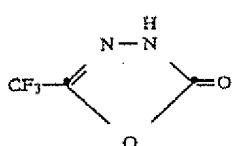
The compounds of formula I are suitable especially for controlling insects of the orders Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga,



with hydrazine hydrate (H₂N-NH₂.H₂O), R₁, R₂ and R₃ being as defined for formula I.

The process for the preparation of the aminotriazinones of formula II is generally carried out under normal pressure and, if desired, in a solvent. The temperature is from +15° to 120° C., preferably from +20° to 80° C. Suitable solvents are, inter alia, water, nitriles, such as acetonitrile, alcohols, dioxane or tetrahydrofuran.

The oxadiazolones of formula IV can be prepared in accordance with processes that are known in principle, for example by reacting the 5-trifluoromethyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one of formula V



with a ketone of formula VI

Thysanura, Isoptera, Psocoptera and Hymenoptera and also representatives of the order Acarina.

With the aid of the compounds of formula I used according to the invention it is possible to control especially plant-destructive insects, especially plant-destructive insects in crops of ornamental and useful plants, especially in cotton crops, vegetable crops, rice crops and fruit crops. In this connection, attention is drawn to the fact that the said compounds are distinguished both by a very pronounced systemic action and also contact action against sucking insects, especially against insects of the Aphididae family (for example *Aphis fabae*, *Aphis craccivora* and *Myzus persicae*) that can be controlled by conventional pesticides only with difficulty.

The good pesticidal activity of the compounds of formula I proposed according to the invention corresponds to a mortality of at least from 50 to 60 % of the pests mentioned.

The activity of the compounds used according to the invention or of the compositions containing them can be substantially broadened and adapted to prevailing circumstances by adding other insecticides and/or acaricides. Suitable additives are, for example, representatives of the following classes of active ingredient: organophosphorus compounds, nitrophenols and derivatives thereof, formamidines, ureas, carbamates, pyrethroids, chlorinated hydrocarbons and *Bacillus thuringiensis* preparations.

The compounds of formula I are used as pesticides in unmodified form or, preferably, together with the adjuvants conventionally employed in the art of formulation, and are therefore formulated in known manner e.g. into emulsifiable concentrates, directly sprayable or dilutable solutions, dilute emulsions, wettable powders, soluble powders, dusts, granulates, and also encapsulations in e.g. polymer substances. As with the compositions, the methods of application, such as spraying, atomising, dusting, scattering or pouring, are chosen in accordance with the intended objectives and the prevailing circumstances.

The formulations, i.e. the composition, preparations or mixtures containing the compound (active ingredient) of formula I or combinations thereof with other insecticides or acaricides and, where appropriate, a solid or liquid adjuvant, are prepared in known manner, e.g. by homogeneously mixing and/or grinding the active ingredients with extenders, e.g. solvents, solid carriers and, where appropriate, surface-active compounds (surfactants).

Suitable solvents are: aromatic hydrocarbons, preferably the fractions containing 8 to 12 carbon atoms, e.g. xylene mixtures or substituted naphthalenes, phthalates, such as dibutyl phthalate or diethyl phthalate, aliphatic hydrocarbons, such as cyclohexane or paraffins, alcohols and glycols and their ethers and esters, such as ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl or monoethyl ether, ketones, such as cyclohexanone, strongly polar solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl sulfoxide or dimethylformamide, as well as vegetable oils or epoxidised vegetable oils, such as epoxidised coconut oil or soybean oil; or water.

The solid carriers used e.g. for dusts and dispersible powders are normally natural mineral fillers, such as calcite, talcum, kaolin, montmorillonite or attapulgite. In order to improve the physical properties it is also possible to add highly dispersed silicic acids or highly dispersed absorbent polymers. Suitable granulated adsorptive carriers are porous types, for example pumice,

broken brick, sepiolite or bentonite; and suitable non-sorbent carriers are, for example, calcite or sand. In addition, a great number of granulated materials of inorganic or organic nature can be used, e.g. especially dolomite or pulverised plant residues.

Depending on the nature of the compound of formula I to be formulated, or on the nature of the combinations thereof with other insecticides or acaricides, suitable surface-active compounds are non-ionic, cationic and/or anionic surfactants having good emulsifying, dispersing and wetting properties. The term "surfactants" will also be understood as comprising mixtures of surfactants.

Both so-called water-soluble soaps and also water-soluble synthetic surface-active compounds are suitable anionic surfactants.

Suitable soaps are the alkali metal salts, alkaline earth metal salts or unsubstituted or substituted ammonium salts of higher fatty acids (C₁₀-C₂₂), e.g. the sodium or potassium salts of oleic or stearic acid, or of natural fatty acid mixtures which can be obtained e.g. from coconut oil or tall oil. Other suitable surfactants that may be mentioned are fatty acid methyltaurin salts and modified and unmodified phospholipids.

More frequently, however, so-called synthetic surfactants are used, especially fatty sulfonates, fatty sulfates, sulfonated benzimidazole derivatives or alkylarylsulfonates.

The fatty sulfonates or sulfates are usually in the form of alkali metal salts, alkaline earth metal salts or unsubstituted or substituted ammonium salts and generally contain a C₈-C₂₂alkyl radical which also includes the alkyl moiety of acyl radicals, e.g. the sodium or calcium salt of lignosulfonic acid, of dodecylsulfate or of a mixture of fatty alcohol sulfates obtained from natural fatty acids. These compounds also comprise the salts of sulfated and sulfonated fatty alcohol/ethylene oxide adducts. The sulfonated benzimidazole derivatives preferably contain 2 sulfonic acid groups and one fatty acid radical containing about 8 to 22 carbon atoms. Examples of alkylarylsulfonates are the sodium, calcium or triethanolamine salts of dodecylbenzenesulfonic acid, dibutylbenzenesulfonic acid, or of a condensate of naphthalene-sulfonic acid and formaldehyde. Also suitable are corresponding phosphates, e.g. salts of the phosphoric acid ester of an adduct of p-nonylphenol with 4 to 14 moles of ethylene oxide.

Non-ionic surfactants are preferably polyglycol ether derivatives of aliphatic or cycloaliphatic alcohols, saturated or unsaturated fatty acids and alkylphenols, said derivatives containing 3 to 30 glycol ether groups and 8 to 20 carbon atoms in the (aliphatic) hydrocarbon moiety and 6 to 18 carbon atoms in the alkyl moiety of the alkylphenols. Further suitable non-ionic surfactants are the water-soluble adducts of polyethylene oxide with polypropylene glycol, ethylenediaminopolypropylene glycol and alkylpolypropylene glycol containing 1 to 10 carbon atoms in the alkyl chain, which adducts contain 20 to 250 ethylene glycol ether groups and 10 to 100 propylene glycol ether groups. These compounds usually contain 1 to 5 ethylene glycol units per propylene glycol unit.

Representative examples of non-ionic surfactants are nonylphenolpolyethoxyethanols, castor oil polyglycol ethers, polypropylene/polyethylene oxide adducts, tributylphenoxyethoxyethanol, polyethylene glycol and octylphenoxyethoxyethanol. Fatty acid esters of polyoxyethylene sorbitan, e.g. polyoxyethyl-

ene sorbitan trioleate, are also suitable non-ionic surfactants.

Cationic surfactants are preferably quaternary ammonium salts which contain, as N-substituent, at least one C_8 - C_{22} alkyl radical and, as further substituents, unsubstituted or halogenated lower alkyl, benzyl or hydroxy-lower alkyl radicals. The salts are preferably in the form of halides, methyl sulfates or ethyl sulfates, e.g. stearyltrimethylammonium chloride or benzylid(2-chloroethyl)ethylammonium bromide.

The surfactants customarily employed in the art of formulation are described, *inter alia*, in the following publications:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, N.J., 1979; Dr. Helmut Stache "Tenside Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna 1981.

The pesticidal compositions according to the invention usually contain 0.1 to 99 %, preferably 0.1 to 95 %, of a compound of formula I or combinations thereof with other insecticides or acaricides, 1 to 99.9 % of a solid or liquid adjuvant, and 0 to 25 %, preferably 0.1 to 20 %, of a surfactant. Whereas commercial products will preferably be formulated as concentrates, the end user will normally employ dilute formulations containing substantially lower concentrations of active ingredient.

The compositions according to the invention may also contain further additives such as stabilisers, anti-foams, viscosity regulators, binders and tackifiers as well as fertilisers or other active ingredients for obtaining special effects. 30

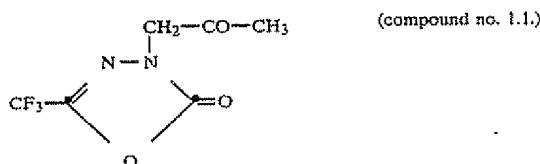
EXAMPLES

1. Preparation of the compounds of formula I and their intermediates

Example P.1:

Example 1.1:
2-oxo-5-trifluoromethyl-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazol-3-acetone

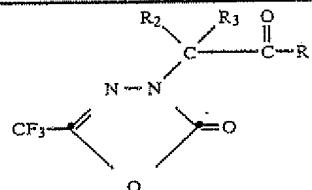
15 g (0.5 mole) of 80 % NaH dispersion in oil are washed free of oil with petroleum ether and added to 125 ml of DMF. 77 g (0.5 mole) of 5-trifluoromethyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one in 250 ml of DMF are added dropwise to this suspension over a period of 1 hour at room temperature and the batch is then stirred for 3 hours. 55.5 g (0.6 mole) of chloroacetone are then added and the reaction mixture is stirred for 16 hours at room temperature. After concentration by evaporation, 1000 ml of water are added to the residue and the solid precipitate is filtered off with suction and dried to give the title compound of formula



in the form of a colourless solid; m.p. 85° C.; yield: 96 g. (91.7%).

(91.7%). The following compounds are prepared in an analogous manner:

TABLE I

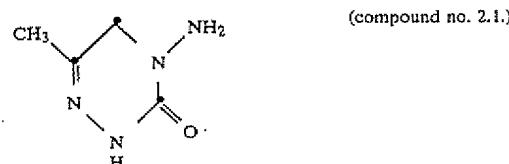


Compound no.	R ₁	R ₂	R ₃	physic. data
15	1.1	CH ₃	H	m.p. 85° C.
	1.2	i-C ₃ H ₇	H	m.p. 74-75° C.
	1.3	C(CH ₃) ₃	H	m.p. 67° C.
	1.4	C ₆ H ₅	H	m.p. 100-102° C.
	1.5	CH ₃	CH ₃	oil
	1.6	CH ₃	CH ₃	oil
	1.7	C ₂ H ₅	H	m.p. 76-77° C.
20	1.8		H	m.p. 77-78° C.
25			H	
			CH ₃	
			H	
30			H	
			CH ₃	
35			H	
			CH ₃	
			H	
			CH ₃	
			H	
40			C ₂ H ₅	
			CH ₃	

Example P 2:

Example F.2:
2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-4-amino-6-methyl-1,2,4-triazine

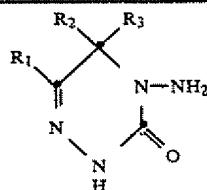
210 g (1.0 mole) of 2-oxo-5-trifluoromethyl-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazol-3-acetone are introduced, with cooling, into 250 ml of hydrazine hydrate. The resulting clear brown solution is concentrated by evaporation in vacuo after being stirred for 2 hours and the residue is chromatographed on silica gel (methylene chloride/methanol 9:1). The solvent is evaporated off and the title compound of formula



55 crystallises from the resulting oil after the addition of ether; m.p. 117°-119°C.; yield: 64 g (50%).

The following compounds are prepared in an analogous manner:

TABLE 2

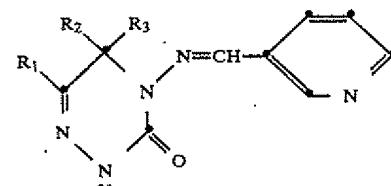


Compound no.	R ₁	R ₂	R ₃	m.p. °C.
2.1	CH ₃	H	H	117-119
2.2	CH ₃	CH ₃	H	172-174
2.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	138-139
2.4	C ₂ H ₅	H	H	143-145
2.5	i-C ₃ H ₇	H	H	79-81
2.6	C(CH ₃) ₃	H	H	148-150
2.7		H	H	94-95
2.8	C ₆ H ₅	H	H	199-202
2.9	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	208-210
	H	H		
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
	C ₂ H ₅	H		
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	H	

5

10

TABLE 3



Compound no.	R ₁	R ₂	R ₃	physical data
3.1	CH ₃	H	H	m.p. 227-228° C.
3.2	CH ₃	CH ₃	H	m.p. 139-141° C.
3.3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	m.p. 158° C.
3.4	C ₂ H ₅	H	H	m.p. 223-224° C.
3.5	i-C ₃ H ₇	H	H	m.p. 201-203° C.
3.6		H	H	m.p. 243-244° C.
3.7	C(CH ₃) ₃	H	H	m.p. 195-196° C.
3.8	C ₆ H ₅	H	H	m.p. 263-264° C.
3.9	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	m.p. 246-247° C.
	H	H	H	
	H	CH ₃	H	
	H	CH ₃	CH ₃	
	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	CH ₃	CH ₃	H	
		CH ₃	H	
		CH ₃	CH ₃	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	
	n-C ₄ H ₉	H	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	

55

60

Example P.3:

2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridine-3-yl)-methyleneamino]-6-methyl-1,2,4-triazine

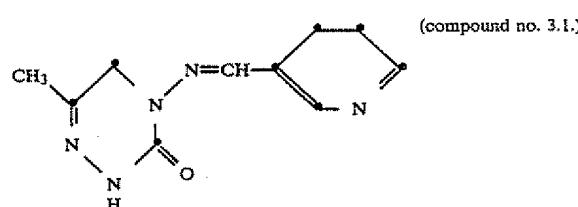
26.8 g (0.25 mole) of pyridine-3-carbaldehyde and 1 drop of concentrated HCl are added at 60° C. to 32 g (0.25 mole) of 2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-4-amino-6-methyl-1,2,4-triazine dissolved in 250 ml of ethanol. After boiling for half an hour under reflux, the reaction mixture is cooled and the solid portion is isolated by filtration, washed with ether and dried to give the title compound of formula

50

Example P.4:

2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-[(pyridin-3-yl)-methylamino]-6-isopropyl-1,2,4-triazine

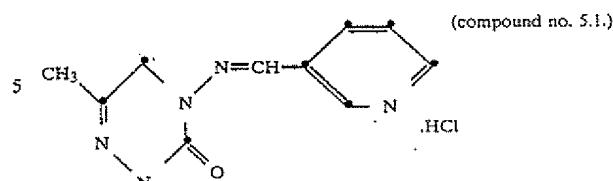
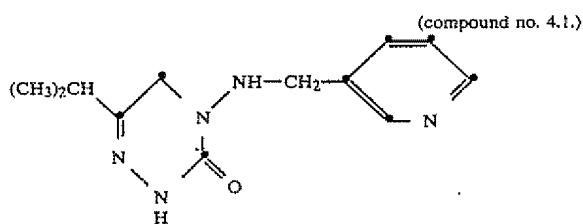
37.8 g (1 mole) of sodium borohydride are introduced in portions into a suspension of 24.5 g (0.1 mole) of 2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-methylamino]-6-isopropyl-1,2,4-triazine in 800 ml of methanol; the reaction mixture is then stirred for a few hours at room temperature and then boiled under reflux for 12 hours. After evaporation of the solvent, the residue is stirred with acetonitrile and then filtration is carried out. After concentration the acetonitrile solution by evaporation, the residue is stirred with ether and the crystallisate is isolated by filtration to give the title compound of formula



(compound no. 3.1)

in the form of a colourless solid; m.p. 227-228° C.; 65 yield: 48 g (90%).

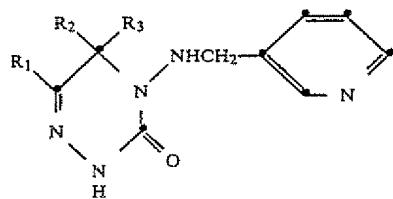
The following compounds are prepared in an analogous manner:



in the form of a colourless crystal powder; m.p. 105°-107° C.; yield: 12 g (49%).

The following compounds are prepared in an analogous manner:

TABLE 4



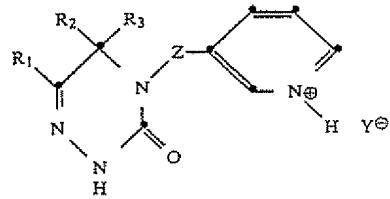
20

Compound no.	R ₁	R ₂	R ₃	physical data
4.1	i-C ₃ H ₇	H	H	m.p. 105-107° C.
4.2	CH ₃	H	H	m.p. 161-163° C.
4.3	C(CH ₃) ₃	H	H	m.p. 162-164° C.
4.4	C ₂ H ₅	H	H	m.p. 94-96° C.
4.5		H	H	m.p. 133-135° C.
4.6	CH ₃	CH ₃	H	m.p. 35° C.
4.7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	m.p. 150° C.
	H	H		
	H	CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
	n-C ₃ H ₇	H	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
		CH ₃	H	
	C ₂ H ₅	CH ₃		
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	
	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	
	C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	H	
	C ₆ H ₅	H	H	
	C ₆ H ₅	CH ₃	H	

in the form of a colourless crystal powder; m.p. 240°-241° C. with decomposition; yield: 19 g (75%).

The following compounds are prepared in an analogous manner:

TABLE 5



25

Compound no.	R ₁	R ₂	R ₃	Z	Y ⁺	m.p. °C.
5.1	CH ₃	H	H	—N=CH—	Cl	240-241
5.2	CH ₃	H	H	—N=CH—	HSO ₄	237
5.3	C ₂ H ₅	H	H	—N=CH—	Cl	253
5.4	C ₂ H ₅	H	H	—N=CH—	HSO ₄	205
5.5	C ₂ H ₅	H	H	—N=CH—	NO ₃	181
5.6	CH ₃	H	H	—N=CH—	NO ₃	177
5.7	C ₂ H ₅	H	H	—N=CH—	CH ₃ SO ₃	224-225
5.8	CH ₃	H	H	—N=CH—	CF ₃ CO ₂	196
5.9	CH ₃	H	H	—N=CH—	HPO ₄	206-210
5.10	CH ₃	H	H	—N=CH—	oxalic acid	218-219
5.11	(CH ₃) ₃ C	H	H	—N=CH—	Cl	229-230
5.12		H	H	—N=CH—	NO ₃	229-230
5.13		H	H	—N=CH—	Cl	250
5.14		H	H	—N=CH—	CF ₃ CO ₂	196-198
5.15		H	H	—N=CH—	oxalic acid	220
5.16		H	H	—N=CH—	HSO ₄	210
5.17		H	H	—N=CH—	HPO ₄	219

Example P.5:

2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-methyleneamino]-6-methyl-1,2,4-triazinehydrochloride

21.7 g of 2,3,4,5-tetrahydro-3-oxo-4-[(pyridin-3-yl)-methyleneamino]-6-methyl-1,2,4-triazine are dissolved, with heating, in 60 ml of 2N hydrochloride acid. The hot solution is filtered and cooled. The precipitate which crystallises out is isolated by filtration, washed with alcohol and ether and dried in vacuo to give the title compound of formula

2. Formulation Examples

Formulations for active ingredients of formula I or combinations of these active ingredients with other insecticides or acaricides (throughout, percentages are by weight):

F1. Wettable powders	(a)	(b)	(c)
active ingredient or combination	25%	50%	75%
sodium lignosulfonate	5%	5%	—
sodium laurylsulfate	3%	—	5%
sodium diisobutylnaphthalene-sulfonate	—	6%	10%
octylphenol polyethylene glycol ether (7-8 moles of ethylene oxide)	—	2%	—
highly dispersed silicic acid	5%	10%	10%
kaolin	62%	27%	—

The active ingredient or combination is mixed with the adjuvants and the mixture is thoroughly ground in a suitable mill, affording wettable powders which can be diluted with water to give suspensions of the desired concentration.

F2. Emulsifiable concentrate	
active ingredient or combination	10%
octylphenol polyethylene glycol ether (4-5 moles of ethylene oxide)	3%
calcium dodecylbenzenesulfonate	3%
castor oil polyglycol ether (36 moles of ethylene oxide)	4%
cyclohexanone	30%
xylene mixture	50%

Emulsions of any required concentration can be obtained from this concentrate by dilution with water.

F3. Dusts	(a)	(b)
active ingredient or combination	5%	8%
talcum	95%	—
kaolin	—	92%

Ready-for-use dusts are obtained by mixing the active ingredient or combination with the carrier and grinding the mixture in a suitable mill.

F4. Extruder granulate	
active ingredient or combination	10%
sodium lignosulfonate	2%
carboxymethylcellulose	1%
kaolin	87%

the active ingredient or combination is mixed and ground with the adjuvants, and the mixture is subsequently moistened with water. The mixture is extruded, granulated and then dried in a stream of air.

F5. Coated granulate	
active ingredient or combination	3%
polyethylene glycol (mol. wt. 200)	3%
kaolin	94%

The finely ground active ingredient or combination is uniformly applied, in a mixer, to the kaolin moistened with polyethylene glycol. Non-dusty coated granulates are obtained in this manner.

F6. Suspension concentrate

active ingredient or combination	40%
ethylene glycol	10%
nonylphenol polyethylene glycol	6%
ether (15 moles of ethylene oxide)	—
sodium lignosulfonate	10%
carboxymethylcellulose	1%
37% aqueous formaldehyde solution	0.2%
silicone oil in the form of a 75% aqueous emulsion	0.8%
water	32%

The finely ground active ingredient or combination is intimately mixed with the adjuvants, giving a suspension concentrate from which suspensions of any desired concentration can be obtained by dilution with water.

3. Biological Examples

Example B.1: Action against *Aedes aegypti* (larvae)

A concentration of 400 ppm is obtained by pipetting a specific amount of a 0.1 % solution of the test compound in acetone onto the surface of 150 ml of water in a container. After the acetone has evaporated, 30 to 40 two-day-old *Aedes larvae* are put into the container. Mortality counts are made after 2 and 7 days.

Compounds according to Examples P.3 to P.5 exhibit good activity in this test.

Example B.2: Contact action against *Aphis craccivora*

Before the start of the test, 4- to 5-day-old pea seedlings (*Vicia faba*) reared in pots are each populated with about 200 insects of the species *Aphis craccivora*. The treated plants are sprayed direct to drip point 24 hours later with an aqueous formulation containing 12.5 ppm of the test compound. Two plants are used for each test compound, and a mortality count is made after a further 24 and 72 hours. The test is carried out at 21°-22° C. and a relative humidity of about 55 %.

Compounds according to Examples P.3 to P.5 exhibit good activity in this test.

Example B.3: Systemic action against *Aphis craccivora*

Rooted bean plants are transplanted into pots containing 600 ccm of soil. 50 ml of a formulation (prepared from a 25 % wettable powder) of the test compound in a concentration of 400 ppm are then poured directly onto the soil in each pot.

After 24 hours the growing parts of the plants are populated with aphids of the species *Aphis craccivora* and a plastic cylinder is then slipped over the plants to protect the aphids from any possible contact with the test substance either directly or via the gas phase.

A mortality count is made 48 and 72 hours after the start of the test. Two plants, each in a separate pot, are used for each test substance. The test is carried out at 25° C. and the 70 % relative humidity.

Compounds according to Examples P.3 to P.5 exhibit good activity in this test.

Example B.4: Contact action against *Myzus persicae*, direct spray test

4 days before treatment, peperoni plants (in the 6-leaf stage, in pots) are infested with a population of *Myzus persicae* (R strain) by placing pea seedlings 2-3 cm long and well populated with aphids on the peperoni plants. As soon as the pea seedlings begin to dry up, the aphids migrate onto the test plants (peperoni). 24 hours later,

the treated plants are sprayed direct to drip point with an aqueous suspension, prepared from a 25 % wettable powder, containing 100 ppm of the test compound. Four plants are used for each test substance. A mortality count is made 7 days after application. The test is carried out at 21°-22° C. and about 60 % relative humidity.

The compounds according to Examples P.3 to P.5 exhibit 80-100 % mortality in this test.

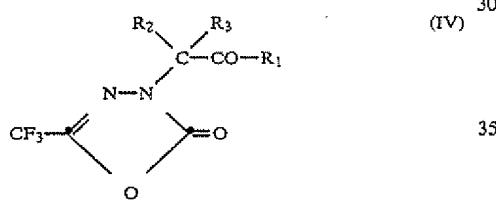
Example B.5: Test of long-term action against *Myzus persicae*

Peperoni plants (in the 6-leaf stage, in pots) are treated by spray application with the test solutions and, 2 days after the treatment, the test plants are infested with a population of *Myzus persicae* (R strain) as described in Example B.4. An evaluation of the percentage mortality is made 5 days after populating the plants.

The compounds according to Examples P.3 to P.5 exhibit 50-100 % mortality at a concentration of 100 ppm.

What is claimed is:

1. Compounds of formula IV



wherein

R_1 is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_6 cycloalkyl, C_1-C_4 alkoxy- C_1-C_6 alkyl, C_1-C_2 haloalkyl, phenyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, phenbutyl or phenpentyl, or a phenyl, benzyl, phenethyl, phenpropyl, 45 phenbutyl or phenpentyl radical that is mono- or di-substituted by halogen, C_1-C_5 alkyl, C_1-C_2 haloalkyl, methoxy and/or by ethoxy,

R_2 is hydrogen, C_1-C_6 alkyl or C_3-C_6 cycloalkyl, or is phenyl that is unsubstituted or substituted by C_1-C_{12} alkyl, halogen or by C_1-C_{12} haloalkyl, or R_1 and R_2 together form a saturated or unsaturated 3- to 7-membered carbocycle, and

R_3 is hydrogen or C_1-C_6 alkyl.

2. Compounds of formula IV according to claim 1, wherein R_1 is hydrogen, C_1-C_6 alkyl, C_3-C_5 cycloalkyl, phenyl or phenyl that is mono- or di-substituted by halogen, C_1-C_3 alkyl, methoxy or by ethoxy; and each of R_2 and R_3 is hydrogen or C_1-C_4 alkyl.

3. Compounds of formula IV according to claim 2, wherein R_1 is hydrogen, C_1-C_4 alkyl or cyclopropyl; R_2 is hydrogen, methyl or ethyl; and R_3 is hydrogen or methyl.

4. The compounds according to claim 3 of formulae

